

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/087422 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C23C 4/12**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/CH03/00175**

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. März 2003 (18.03.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
02405297.9 12. April 2002 (12.04.2002) **EP**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SULZER METCO AG** [CH/CH]; Rigackerstrasse 16, CH-5610 Wohlen (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BARBEZAT, Gérard**

[CH/CH]; Rietgrabenstrasse 62, CH-8152 Opfikon (CH). **REFKE, Arno** [DE/CH]; Feldstrasse 18, CH-5507 Mellingen (CH). **LOCH, Michael** [DE/DE]; Lessingstrasse 10, 79664 Wehr (DE).

(74) Anwalt: **SULZER MANAGEMENT AG**; CSPAT/0067, Zürcherstrasse 14, CH-8401 Winterthur (CH).

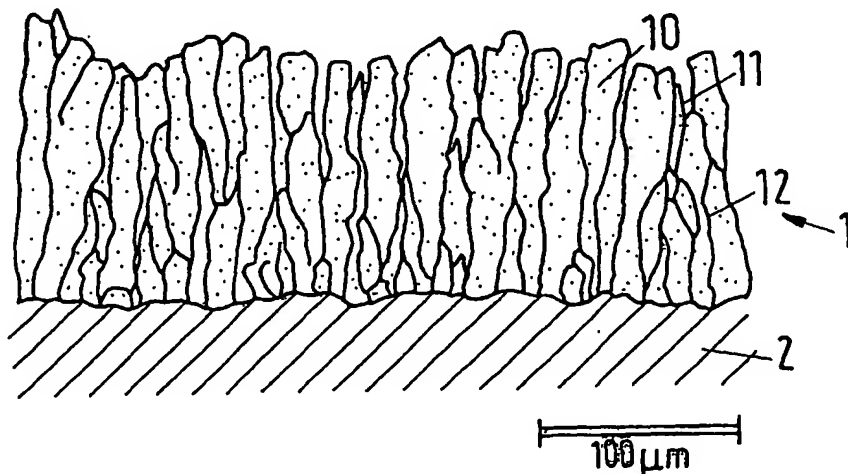
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **PLASMA INJECTION METHOD**

(54) Bezeichnung: **PLASMASPRITZVERFAHREN**



(57) Abstract: The plasma injection method is a coating method wherein a material which is to be coated is injected in the form of a powder jet onto a surface of a metallic substrate (2). The coating material, which is less than 10 000 Pa, is injected at a low process pressure into a plasma which defocuses the powder jet and is melted partially or fully in the plasma, thereby producing a plasma which has a sufficiently high specific enthalpy so that a substantial part of the coating material i.e. at least 5 wt-% of the coating material passes into the vapour phase. An anisotropically structured layer is applied to the substrate with the coating material.

Elongate particles (10), which form an anisotropic microstructure, are orientated in a substantially perpendicular manner in relation to the substrate surface in said layer. Material-deficient transition areas (11, 12) define the particles in relation to each other.

(57) Zusammenfassung: Das Plasmaspritzverfahren ist ein Beschichtungsverfahren, bei dem ein zu beschichtendes Material in Form eines Pulverstrahls auf eine Oberfläche eines metallischen Substrats (2) aufgespritzt wird. Es wird bei einem niedrigen Prozessdruck, der kleiner als 10 000 Pa ist, das Beschichtungsmaterial in einen den Pulverstrahl defokussierendes Plasma injiziert und dort teilweise oder vollständig geschmolzen. Dabei wird ein Plasma mit ausreichend hoher spezifischer Enthalpie erzeugt, so dass ein substanzieller, mindestens 5 Gew.-% betragender Anteil des Beschichtungsmaterials in die Dampfphase übergeht. Auf dem Substrat wird mit dem Beschichtungsmaterial eine anisotrop strukturierte Schicht aufgetragen. In dieser Schicht sind längliche Korpuskeln (10), die eine anisotrope Mikrostruktur bilden, weitgehend senkrecht zur Substratoberfläche stehend ausgerichtet. Materialarme Übergangsbereiche (11, 12) begrenzen die Korpuskeln gegeneinander.



eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

5 Plasmaspritzverfahren

Die Erfindung betrifft ein Plasmaspritzverfahren gemäss Oberbegriff von Anspruch 1. Das gattungsgemässe Verfahren, beschrieben in der US-A- 5 853 815, ist ein thermisches Spritzen zur Herstellung eines sogenannten LPPS-Dünnsfilms (LPPS = Low Pressure Plasma Spraying). Die Erfindung bezieht sich auch auf Anwendungen des Verfahrens und auf Bauteile, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren beschichtet sind.

Mit dem LPPS-Dünnsfilm-Prozess wird ein konventionelles LPPS-Plasmaspritzverfahren verfahrenstechnisch abgewandelt, wobei ein von Plasma durchströmter Raum ("Plasmaflamme" oder "Plasmastrahl") aufgrund der Änderungen ausgeweitet und auf eine Länge von bis zu 2.5 m ausgedehnt wird. Die geometrische Ausdehnung des Plasmas führt zu einer gleichmässigen Aufweitung - einer "Defokussierung" - eines Pulverstrahls, der mit einem Fördergas in das Plasma injiziert wird. Das Material des Pulverstrahls, das im Plasma zu einer Wolke dispergiert und dort teilweise oder vollständig geschmolzen wird, gelangt gleichmässig verteilt auf eine weit ausgedehnte Oberfläche eines Substrats. Es entsteht auf dem Substrat eine dünne Lage, deren Schichtdicke kleiner als 10 μm ist und die dank der gleichmässigen Verteilung eine dichte Abdeckung bildet. Durch mehrfachen Auftrag von dünnen Lagen kann eine dickere Beschichtung mit besonderen Eigenschaften hergestellt werden, was eine solche Beschichtung als Funktionsschicht verwendbar macht. Beispielsweise ist mit einem Mehrfachauftrag eine poröse Beschichtung herstellbar, die sich als Träger für katalytisch aktive Stoffe eignet (siehe EP-A- 1 034 843 = P.6947).

Eine Funktionsschicht, die auf einen das Substrat bildenden Grundkörper aufgebracht wird, umfasst in der Regel verschiedene Teilschichten. Beispielsweise werden für eine Gasturbine (stationäre Gasturbine oder Flugzeugtriebwerk), die bei hohen Prozesstemperaturen betrieben wird, die

5 Schaufeln mit einer ersten ein- oder mehrlagigen Teilschicht beschichtet, die eine Beständigkeit gegen Heissgaskorrosion herstellt. Eine zweite Beschichtung, die auf die erste Teilschicht aufgebracht wird und für die keramisches Material verwendet wird, bildet eine Wärmedämmschicht. Das

10 LPPS-Plasmaspritzverfahren eignet sich für die Herstellung der ersten Schicht. Die Wärmedämmschicht wird vorteilhafterweise mit einem Verfahren erzeugt, bei dem eine Beschichtung mit einer kolumnaren Mikrostruktur entsteht. Die so strukturierte Schicht setzt sich angenähert aus zylindrischen Körperchen oder Korpuskeln zusammen, deren Zentralachsen senkrecht zur

15 Substratoberfläche ausgerichtet sind. Übergangsbereiche, in denen die Dichte des abgeschiedenen Materials kleiner als in den Korpuskeln ist, begrenzen die Korpuskeln seitlich. Eine Beschichtung, die solcherart eine anisotrope Mikrostruktur aufweist, ist dehnungstolerant gegenüber wechselnden Spannungen, die sich aufgrund von wiederholt auftretenden

20 Temperaturänderungen ergeben. Die Beschichtung reagiert auf die wechselnden Spannungen auf eine weitgehend reversible Weise, d.h. ohne eine Ausbildung von Rissen, so dass ihre Lebensdauer beträchtlich verlängert ist im Vergleich mit der Lebensdauer einer üblichen Beschichtung, die keine kolumnare Mikrostruktur hat.

Die anisotrope Mikrostruktur ist mit einem Dünnschichtverfahren erzeugbar, das

25 ein Aufdampfverfahren ist. Bei diesem Verfahren, das man mit "EB-PVD" (Electron Beam - Physical Vapor Deposition) bezeichnet, wird die für die Wärmedämmschicht abzuscheidende Substanz in einem Hochvakuum mit einem Elektronenstrahl in die Dampfphase gebracht und aus dieser auf den zu beschichtenden Bauteil auskondensiert. Werden die Prozessparameter

30 geeignet gewählt, so ergibt sich eine kolumnare Mikrostruktur. Ein Nachteil dieses Aufdampfverfahrens sind hohe Anlagenkosten. Es kommt hinzu, dass bei der Herstellung einer mehrere Teilschichten umfassenden Beschichtung nicht die gleiche Anlage für das LPPS-Plasmaspritzverfahren und den EB-PVD-Prozess eingesetzt werden kann. Für die Beschichtung sind daher

35 mehrere Arbeitszyklen durchzuführen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Plasmaspritzverfahren zu schaffen, mit dem eine Wärmedämmschicht herstellbar ist und das erlaubt, eine die Wärmedämmschicht als Teilschicht umfassende Beschichtung in einem Arbeitszyklus auf ein Substrat aufzubringen. Diese Aufgabe wird durch das im
5 Anspruch 1 definierte Plasmaspritzverfahren gelöst.

Das Plasmaspritzverfahren ist ein Beschichtungsverfahren, bei dem ein zu beschichtendes Material in Form eines Pulverstrahls auf eine Oberfläche eines metallischen Substrats aufgespritzt wird. Es wird bei einem niedrigen Prozessdruck, der kleiner als 10 000 Pa ist, das Beschichtungsmaterial in ein
10 den Pulverstrahl defokussierendes Plasma injiziert und dort teilweise oder vollständig geschmolzen. Dabei wird ein Plasma mit ausreichend hoher spezifischer Enthalpie erzeugt, so dass ein substanzieller, mindestens 5 Gew-% betragender Anteil des Beschichtungsmaterials in die Dampfphase übergeht. Auf dem Substrat wird mit dem Beschichtungsmaterial eine
15 anisotrop strukturierte Schicht aufgetragen. In dieser Schicht sind längliche Korpuskeln, die eine anisotrope Mikrostruktur bilden, weitgehend senkrecht zur Substratoberfläche stehend ausgerichtet. Materialarme Übergangsbereiche begrenzen die Korpuskeln gegeneinander.

Das erfindungsgemässe Verfahren weist gegenüber dem bekannten
20 Verfahren, mit dem eine kolumnar strukturierte Schicht mittels EB-PVD hergestellt wird, einen weiteren Vorteil auf: Die Prozesszeiten für gleich dicke Schichten sind deutlich kürzer.

Die abhängigen Ansprüche 2 bis 6 betreffen vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Plasmaspritzverfahrens. Anwendungsmöglichkeiten
25 des erfindungsgemässen Verfahrens sind Gegenstand der Ansprüche 7 und 8. Die Ansprüche 9 bis 11 beziehen sich auf erfindungsgemäss beschichtete Bauteile.

Nachfolgend wird die Erfindung im Zusammenhang mit Zeichnungen beschrieben. Es zeigen:

- Fig. 1 eine anisotrop strukturierte, nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Schicht, gezeichnet nach einem Schliffbild,
- 5 Fig. 2 eine entsprechende zweite Schicht, die nach einer ungünstigen Änderung eines Prozessparameters entstanden ist,
- Fig. 3 eine dritte Schicht, bei der nach einer weiteren Änderung des gleichen Prozessparameters keine anisotrope Mikrostruktur mehr erkennbar ist, und
- 10 Fig. 4 eine schematische Darstellung eines Schichtsystems mit einer Wärmedämmschicht..

In Fig. 1 ist ein Schnitt durch eine nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Schicht 1 dargestellt, die nach einem Schliffbild gezeichnet ist. Die mit dem LPPS-Dünnschicht-Prozess auf ein Substrat 2 abgelagerte Schicht 1 ist anisotrop strukturiert und hat eine Schichtdicke von rund 150 µm. Die anisotrope Mikrostruktur wird durch längliche Korpuskeln 10 gebildet, die weitgehend senkrecht zur Substratoberfläche stehen. Materialarme Übergangsbereiche 12, die als Linien gezeichnet sind, und spaltförmige Zwischenräume 11 begrenzen die Korpuskeln 10 gegeneinander. Als Beschichtungsmaterial ist Zirkoniumoxid, das mit Yttrium Y stabilisiert ist, verwendet worden, nämlich $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$. Das Substrat 2 ist in der Regel eine Haftvermittlungsschicht oder eine Schutzschicht gegen Korrosion.

Damit die anisotrope Mikrostruktur entsteht, muss ein Plasma mit ausreichend hoher spezifischer Enthalpie erzeugt werden, so dass ein substanzieller, mindestens 5 Gew-% betragender Anteil des Beschichtungsmaterials in die Dampfphase übergeht. Der Anteil des verdampften Materials, das nicht vollständig in die Dampfphase übergehen darf, kann bis zu 70 % betragen. Das Plasma wird in einem Brenner mit einem elektrischen Gleichstrom und mittels einer Stiftkatode sowie einer ringförmigen Anode erzeugt. Die dem Plasma zugeführte Leistung, die effektive Leistung, muss empirisch bezüglich der resultierenden Schichtstruktur ermittelt werden. Die effektive Leistung, die durch die Differenz zwischen der elektrischen Leistung und der durch Kühlung

abgeführten Wärme gegeben ist, liegt erfahrungsgemäss im Bereich von 40 bis 80 kW.

Für den Prozessdruck des erfindungsgemässen Plasmaspritzverfahrens wird ein Wert zwischen 50 und 2000 Pa gewählt, vorzugsweise zwischen 100 und 800 Pa. Ein Pulverstrahl wird mit einem Fördergas in das Plasma injiziert. Das Prozessgas für die Erzeugung des Plasmas ist ein Gemisch von Inertgasen, insbesondere ein Gemisch von Argon Ar und Helium He, wobei das Volumenverhältnis von Ar zu He vorteilhafterweise im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 4 liegt. Der Gesamtgasfluss liegt im Bereich von 30 bis 150 SLPM (Standard Liter Per Minute). Die Pulverförderrate liegt zwischen 5 und 60 g/min, vorzugsweise zwischen 10 und 40 g/min. Der Pulverstrahl wird im defokussierenden Plasma zu einer Wolke aus Dampf und Partikeln umgeformt. Vorzugsweise wird das Substrat während des Materialauftrags mit Dreh- oder Schwenkbewegungen relativ zu dieser Wolke bewegt. Dabei wird die Wärmedämmschicht durch Abscheiden einer Mehrzahl von Lagen aufgebaut. Die gesamte Schichtdicke weist Werte zwischen 20 und 1000 μm , vorzugsweise Werte von mindestens 100 μm auf.

Zur Herstellung einer Wärmedämmschicht nach dem erfindungsgemässen Verfahren eignet sich ein oxidkeramisches Material oder ein Material, das oxidkeramische Komponenten enthält, wobei das oxidkeramische Material insbesondere ein mit Yttrium, Cer oder anderen Seltenerden vollständig oder teilweise stabilisiertes Zirkoniumoxid ist. Der als Stabilisator verwendete Stoff wird in Form eines Oxids der Seltenerden, beispielsweise Yttrium Y, Cer oder Scandium, dem Zirkoniumoxid zulegiert, wobei für das Beispiel von Y das Oxid einen Anteil von 5 bis 20 Gew-% bildet.

Damit der Pulverstrahl durch das defokussierende Plasma in eine Wolke aus Dampf und Partikeln umgeformt wird, aus der sich eine Schicht mit der angestrebten Mikrostruktur ergibt, muss das pulverförmige Ausgangsmaterial sehr feinkörnig sein. Die Grössenverteilung der Pulverpartikel wird mittels einer Laserstreuungsmethode bestimmt. Für diese Grössenverteilung muss gelten, dass sie zu einem wesentlichen Teil im Bereich zwischen 1 und 50 μm , vorzugsweise zwischen 3 und 25 μm liegt. Zur Herstellung der Pulverpartikel können verschiedene Verfahren angewendet werden: beispielsweise

Sprühtrocknen oder eine Kombination von Aufschmelzen und anschliessendem Brechen und/oder Mahlen der erstarrten Schmelze.

Bei der in Fig. 1 dargestellten Schicht, die eine gut ausgebildete kolumnare Mikrostruktur zeigt, sind für die Prozessparameter folgende Werte verwendet
5 worden: Prozessdruck = 150 Pa; Prozessgas: Ar, 35 SLPM, und He, 60 SLPM; Pulverförderung: Förderrate = 20 g/min; Spritzabstand = 900 mm.

Nach einer Erhöhung der Förderrate auf 40 - 50 g/min, und ohne dass die anderen Parameter verändert werden, erhält man die in Fig. 2 abgebildete Schicht 1'. Die Mikrostruktur ist ansatzweise immer noch kolumnar
10 ausgebildet; allerdings ist sie zur Verwendung als Wärmedämmschicht mit höchster Beständigkeit gegenüber thermischer Wechselbeanspruchung nicht mehr geeignet.

Nach einer weiteren Erhöhung der Förderrate auf Werte grösser als 60 g/min - siehe Schicht 1'' in Fig. 3 - ist die kolumnare Mikrostruktur vollständig
15 verschwunden. Auch eine Erhöhung des Prozessdrucks bzw. des Gasflusses führt zu einem Verschwinden der kolumnaren Mikrostruktur. Interessanterweise entsteht eine profilierte Oberfläche mit stark ausgeprägten Erhebungen, wobei sich diese über Erhebungen des Substrats 2 gebildet haben. Auch bei den Schichten 1, 1' der Figuren 1 und 2 erkennt man, dass ein ähnlicher
20 Zusammenhang zwischen der anisotropen Mikrostruktur und dem Oberflächenprofil des Substrats 2 besteht: Die länglichen Korpuskeln 10 gehen bevorzugt von Erhebungen des Substrats 2 aus.

Das in Fig. 4 schematisch dargestellte wärmedämmende Schichtsystem ist mittels LPPS-Dünnschicht-Prozessen auf einem Grundkörper 3 aufgebracht.
25 Dieses Schichtsystem setzt sich zusammen aus einer Sperrschicht 3a, einer Heissgaskorrosionsschutzschicht 4, einer erfindungsgemäss aufgetragenen Wärmedämmschicht 1 auf keramischer Basis und einer Deckschicht 5, die als eine Glättungsschicht die Erosionsfestigkeit verbessert. Zwischen der Heissgaskorrosionsschutzschicht 4 und der Wärmedämmschicht 1 kann -
30 nicht dargestellt - zusätzlich eine Schutzschicht auf oxidischer Basis vorgesehen sein.

Die aus der Sperrschicht 3a und der Heissgaskorrosionsschutzschicht 4 bestehende Grundsicht hat eine Schichtdicke, deren Wert zwischen 10 und 300 μm , vorzugsweise zwischen 25 und 150 μm ist. Für die Sperrschicht 3a wird beispielsweise eine NiAl- oder NiCr-Legierung auf den Grundkörper 3 abgeschieden, der aus einer Ni- oder Co-Basislegierung bestehen kann. Die Heissgaskorrosionsschutzschicht 4 besteht insbesondere zumindest teilweise aus einem Metallaluminid, einer MeCrAlY-Legierung, wobei Me eines der Metalle Fe, Co oder Ni bedeutet oder aus einem oxidkeramischen Material. Sie weist vorzugsweise eine entweder dichte, kolumnare oder gleichgerichtete Struktur auf. Die Grundsicht 3a, 4 bildet das Substrat der Wärmedämmschicht 4, die erfindungsgemäss hergestellt ist und somit eine kolumnare Mikrostruktur aufweist. Die Glättungsschicht 5, deren Schichtdicke einen Wert zwischen 1 und 50 μm , vorzugsweise zwischen 10 und 30 μm aufweist, besteht insbesondere zumindest teilweise aus dem gleichen oder einem ähnlichen Material wie die Wärmedämmschicht. Die Teilschichten des Schichtsystems werden vorzugsweise alle durch LPPS-Dünnschicht-Prozesse in einem einzigen Arbeitszyklus ohne Unterbruch aufgebracht. Nach dem Aufbringen kann das Schichtsystem als Ganzes wärmebehandelt werden.

Beim erfindungsgemässen Plasmaspritzverfahren kann auch eine zusätzliche Wärmequelle verwendet werden, um das Auftragen des Beschichtungsmaterials innerhalb eines vorgegebenen Temperaturbereichs durchzuführen. Die Temperatur wird im Bereich zwischen 300 und 900°C vorgegeben, vorzugsweise im Temperaturbereich 450 - 750°C. Als zusätzliche Wärmequelle lässt sich beispielsweise eine Infrarotlampe oder ein Plasmastrahl verwenden. Dabei wird eine Wärmezufuhr der Wärmequelle und die Temperatur im zu beschichtenden Substrat unabhängig von den bereits genannten Prozessparametern gesteuert oder geregelt. Die Temperaturkontrolle wird mit gängigen Messverfahren durchgeführt (unter Verwendung von IR-Sensoren, Thermofühler etc.).

Das erfindungsgemässe Verfahren lässt sich dazu anwenden, Bauteile, die hohen Prozesstemperaturen ausgesetzt werden, mit einem wärmedämmenden Schichtsystem zu beschichten. Solche Bauteile sind beispielsweise Komponenten einer stationären Gasturbine oder eines Flugzeugtriebwerks: nämlich Turbinenschaufeln, insbesondere Leit- oder

Laufschaufeln, oder auch heissgasbeaufschlagbare Komponenten, z. B. ein Hitzeschild.

Mit dem erfindungsgemässen Plasmaspritzverfahren kann auch eine poröse Trägerstruktur für katalytisch aktive Stoffe hergestellt werden, die in einem
5 heterogenen Katalysator verwendbar ist.

Patentansprüche

1. Plasmaspritzverfahren, bei dem ein Beschichtungsmaterial in Form eines Pulverstrahls auf eine Oberfläche eines metallischen Substrats (2) aufgespritzt wird, wobei das Beschichtungsmaterial bei einem niedrigen Prozessdruck, der kleiner als 10 000 Pa ist, in ein den Pulverstrahl defokussierendes Plasma injiziert und dort teilweise oder vollständig geschmolzen wird,
dadurch gekennzeichnet, dass ein Plasma mit ausreichend hoher spezifischer Enthalpie erzeugt wird, so dass ein substanzieller, mindestens 5 Gew-% betragender Anteil des Beschichtungsmaterials in die Dampfphase übergeht, und dass auf dem Substrat mit dem Beschichtungsmaterial eine anisotrop strukturierte Schicht (1) aufgetragen wird, wobei in dieser Schicht längliche Korpuskeln (10), die eine anisotrope Mikrostruktur bilden, weitgehend senkrecht zur Substratoberfläche stehend ausgerichtet sind und materialarme Übergangsbereiche (11, 12) die Korpuskeln gegeneinander begrenzen.
2. Plasmaspritzverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anisotrop strukturierte Schicht (1) eine Wärmedämmschicht ist, die beispielsweise in einer Gasturbine zur Anwendung kommt und deren Schichtdicke Werte zwischen 20 und 1000 µm, vorzugsweise Werte von mindestens 100 µm aufweist, und dass bei der Herstellung die Schicht aus einer Mehrzahl von Lagen aufgebaut wird.
3. Plasmaspritzverfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
a) für den Prozessdruck ein Wert zwischen 50 und 2000 Pa, vorzugsweise zwischen 100 und 800 Pa, gewählt wird und die spezifische Enthalpie des Plasmas durch Abgabe einer effektiven Leistung erzeugt wird, die empirisch zu ermitteln ist und die erfahrungsgemäss im Bereich von 40 bis 80 kW liegt,
b) der Pulverstrahl in das Plasma mit einem Fördergas injiziert wird, das Prozessgas ein Gemisch von Inertgasen ist, insbesondere ein

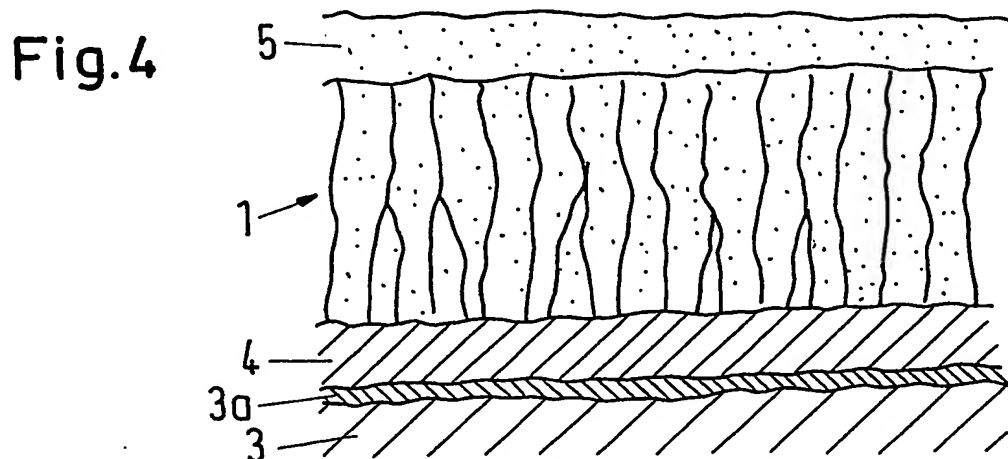
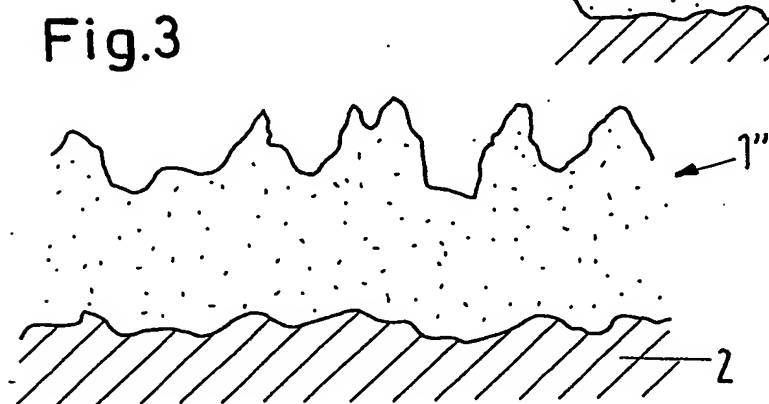
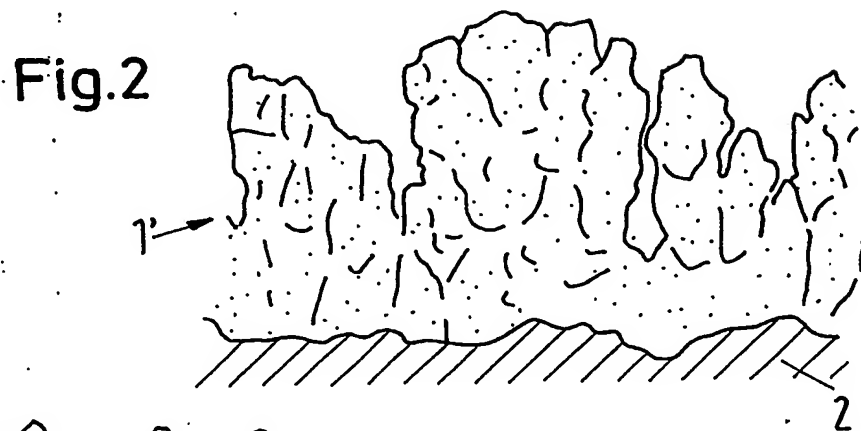
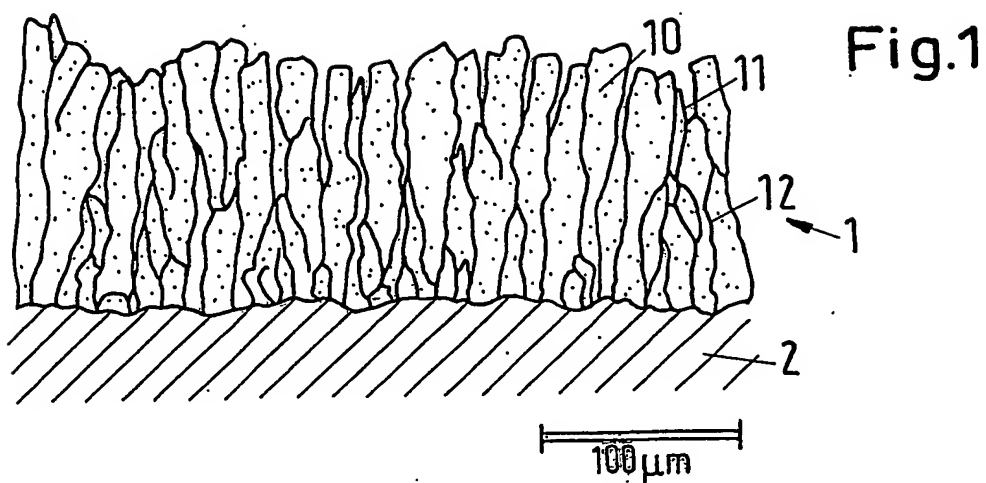
- Gemisch von Argon Ar und Helium He, wobei das Volumenverhältnis von Ar zu He vorteilhafterweise im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 4 liegt, und der Gesamtgasfluss im Bereich von 30 bis 150 SLPM liegt,
- c) die Pulverförderrate zwischen 5 und 60 g/min, vorzugsweise
5 zwischen 10 und 40 g/min liegt, und
- d) vorzugsweise das Substrat während des Materialauftrags mit Dreh- oder Schwenkbewegungen relativ zu einer Wolke des defokussierten Pulverstrahls bewegt wird.
4. Plasmaspritzverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
10 gekennzeichnet, dass zur Beschichtung ein Material verwendet wird, das oxidkeramische Komponenten enthält, wobei eine solche Komponente insbesondere ein mit Yttrium, Cer oder anderen Seltenerden vollständig oder teilweise stabilisiertes Zirkoniumoxid ist und der als Stabilisator verwendete Stoff in Form eines Oxids der
15 genannten Seltenerden dem Zirkoniumoxid zulegiert ist.
5. Plasmaspritzverfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass für das pulverförmige Beschichtungsmaterial die
Größenverteilung der Pulverpartikel mittels einer Laserstreuungsmethode
20 bestimmt wird und dass diese Größenverteilung zu einem wesentlichen Teil im Bereich zwischen 1 und 50 µm, vorzugsweise zwischen 3 und 25 µm liegt, wobei zur Herstellung der Pulverpartikel als Verfahren insbesondere Sprühtrocknen oder eine Kombination von Aufschmelzen und anschliessendem Brechen und/oder Mahlen angewendet werden.
- 25 6. Plasmaspritzverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine zusätzliche Wärmequelle verwendet wird, um das Auftragen des Beschichtungsmaterials innerhalb eines vorgegebenen Temperaturbereichs durchführen zu können, wobei ein Wärmeeintrag der Wärmequelle und die Temperatur im zu
30 beschichtenden Substrat unabhängig von den bereits genannten Prozessparametern gesteuert oder geregelt wird.

7. Anwendung des Plasmaspritzverfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung einer Beschichtung, die mindestens eine anisotrop strukturierte, längliche Korpuskeln (10) aufweisende Schicht (1), insbesondere eine Wärmedämmschicht umfasst.
- 5 8. Anwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung ein wärmedämmendes Schichtsystem (3a, 4, 1, 5) bildet, das ausser der Wärmedämmschicht (1) eine Grundsicht (3a, 4) zwischen einem Grundkörper (3) und der Wärmedämmschicht und/oder eine Deckschicht (5) auf der Wärmedämmschicht umfasst, wobei
- 10 a) die Grundsicht eine Heissgaskorrosionsschutzschicht (4) umfasst, deren Schichtdicke einen Wert zwischen 10 und 300 μm , vorzugsweise zwischen 25 und 150 μm aufweist, die insbesondere zumindest teilweise aus entweder einem Metallaluminid, einer MeCrAlY-Legierung, wobei Me eines der Metalle Fe, Co oder Ni bedeutet, oder
- 15 einem oxidkeramischen Material besteht und die bevorzugt eine entweder dichte, kolumnare oder gleichgerichtete Struktur aufweist, b) die Deckschicht eine Glättungsschicht ist, deren Schichtdicke einen Wert zwischen 1 und 50 μm , vorzugsweise zwischen 10 und 30 μm aufweist und die insbesondere zumindest teilweise aus dem gleichen oder einem ähnlichen Material wie die Wärmedämmschicht besteht, und
- 20 c) die Teilschichten des Schichtsystems vorzugsweise alle durch LPPS-Dünnschicht-Prozesse in einem einzigen Arbeitszyklus aufgebracht werden.
- 25
9. Bauteil, das durch Aufbringen von einer Schicht oder mehreren Schichten (3a, 4, 1, 5) auf einen Grundkörper (3) mittels dem Plasmaspritzverfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 beschichtet ist, wobei insbesondere der Grundkörper aus einer Ni- oder
- 30 Co-Basislegierung besteht.
10. Bauteil nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein auf den Grundkörper (3) aufgebrachtes Schichtsystem (3a, 4, 1, 5) nach

Durchführung der Beschichtungsprozesse einer Wärmebehandlung unterworfen worden ist.

- 5 11. Bauteil nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Komponente einer stationären Gasturbine oder eines Flugtriebwerks ist, nämlich eine Turbinenschaufel, insbesondere eine Leit- oder Laufschaufel, oder eine heissgasbeaufschlagbare Komponente, beispielsweise ein Hitzeschild.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 03/00175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C4/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HILSCHER G: "KRUPP LANCIERT VAKUUMPLASMASPRITZEN FUR DEN MASCHINENBAU" TECHNISCHE RUNDSCHAU, HALLWAG VERLAG. BERN, CH, vol. 82, no. 46, 16 November 1990 (1990-11-16), pages 60-61, XP000109903 ISSN: 1023-0823 page 60 -page 61 ---	1, 3, 7, 9, 11
A	US 5 830 586 A (DENNIS MICHAEL GRAY) 3 November 1998 (1998-11-03) column 5, line 42 - line 48 column 7, line 24 - line 30 column 9, line 8 -column 11, line 38 --- -/--	1, 2, 4, 8, 9, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2003

Date of mailing of the international search report

16/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SEVOSTIANOV IGOR: "anisotropic thermal conductivities of plasma sprayed thermal barrier coatings" JOURNAL OF THERMAL SPAY TECHNOLOGY, vol. 9, no. 4, 2000, pages 478-482, XP008008250 page 482; claim 5 ---	1,2,7
A	YINGCHUN ZHU: "characterization of plasma sprayed nano-titania coatings" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 20, - 2000 pages 127-132, XP002213888 page 130, column 1, line 4 - line 7 page 132, column 1; claim 4 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 233 (C-304), 19 September 1985 (1985-09-19) & JP 60 092461 A (KOGYO GIJUTSUIN; OTHERS: OJ), 24 May 1985 (1985-05-24) abstract ---	6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 07, 29 September 2000 (2000-09-29) & JP 2000 119835 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL; LASER OYO KOGAKU KENKYUSHO:KK), 25 April 2000 (2000-04-25) abstract ---	6
A	US 5 201 939 A (PAUL A. SIEMERS) 13 April 1993 (1993-04-13) column 3, line 55 column 4, line 49 - line 61; claims 1,3,5 ---	1,3,7,9
A	EP 1 154 033 A (DEUTSCHES ZENTRUM FÜR LUFT-UND RAUMFAHRT) 14 November 2001 (2001-11-14) column 5, line 2 - line 4 , sentence 23 - sentence 57 column 6, line 41 - line 47 column 8, line 35 - line 44; claims 1,8,12,13,19,21,30-34 ---	1-5,7
A	SAMPATH S ET AL: "STRUCTURE AND PROPERTIES OF VACUUM PLASMA SPRAYED HARD COATINGS" MEMOIRES ET ETUDES SCIENTIFIQUES DE LA REVUE DE METALLURGIE, REVUE DE METALLURGIE. PARIS, FR, vol. 88, no. 5, 1 May 1991 (1991-05-01), pages 289-294, XP000263470 ISSN: 0245-8292 table II ---	3
-/--		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 03/00175

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 332 601 A (DOMINIC J. VARACALLE) 26 July 1994 (1994-07-26) column 3, line 46 - line 65; claims 1,3,4 ---	3
A	DE 39 14 722 A (DEUTSCHE FORSCHUNGSANSTALT FÜR LUFT-UND RAUMFAHRT) 8 November 1990 (1990-11-08) column 4, line 33 - line 41 column 6, line 39 - line 45 ---	2-4
A	WO 96 06200 A (HORSELL GRAPHIC INDUSTRIES) 29 February 1996 (1996-02-29) page 8 -page 9 ---	3
A	DE 41 14 962 A (TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ) 5 November 1992 (1992-11-05) column 2, line 21 - line 43; claims 1-4; example 1 -----	7,8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 03/00175

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5830586	A	03-11-1998	US 6306517 B1 US 6180184 B1 DE 69524353 D1 DE 69524353 T2 EP 0705911 A1	23-10-2001 30-01-2001 17-01-2002 08-08-2002 10-04-1996
JP 60092461	A	24-05-1985	JP 1384335 C JP 61055588 B	26-06-1987 28-11-1986
JP 2000119835	A	25-04-2000	NONE	
US 5201939	A	13-04-1993	NONE	
EP 1154033	A	14-11-2001	DE 10122574 A1 EP 1154033 A2	22-11-2001 14-11-2001
US 5332601	A	26-07-1994	NONE	
DE 3914722	A	08-11-1990	DE 3914722 A1 CA 2032172 A1 DE 59005005 D1 WO 9013681 A1 EP 0425623 A1 NO 910013 A US 5356674 A	08-11-1990 05-11-1990 21-04-1994 15-11-1990 08-05-1991 01-03-1991 18-10-1994
WO 9606200	A	29-02-1996	US 5679167 A AU 3230195 A EP 0771367 A1 WO 9606200 A1 JP 10504605 T CA 2197763 A1 DE 69528836 D1 EP 0776594 A1 JP 10507227 T WO 9606517 A1 US 5853815 A	21-10-1997 14-03-1996 07-05-1997 29-02-1996 06-05-1998 29-02-1996 19-12-2002 04-06-1997 14-07-1998 29-02-1996 29-12-1998
DE 4114962	A	05-11-1992	DE 4114962 A1	05-11-1992

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23C4/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	HILSCHER G: "KRUPP LANCIERT VAKUUMPLASMASPRITZEN FÜR DEN MASCHINENBAU" TECHNISCHE RUNDschau, HALLWAG VERLAG. BERN, CH, Bd. 82, Nr. 46, 16. November 1990 (1990-11-16), Seiten 60-61, XP000109903 ISSN: 1023-0823 Seite 60 -Seite 61 ---	1, 3, 7, 9, 11
A	US 5 830 586 A (DENNIS MICHAEL GRAY) 3. November 1998 (1998-11-03) Spalte 5, Zeile 42 - Zeile 48 Spalte 7, Zeile 24 - Zeile 30 Spalte 9, Zeile 8 -Spalte 11, Zeile 38 --- -/--	1, 2, 4, 8, 9, 11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elsen, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SEVOSTIANOV IGOR: "anisotropic thermal conductivities of plasma sprayed thermal barrier coatings" JOURNAL OF THERMAL SPAY TECHNOLOGY, Bd. 9, Nr. 4, 2000, Seiten 478-482, XP008008250 Seite 482; Anspruch 5 ---	1,2,7
A	YINGCHUN ZHU: "characterization of plasma sprayed nano-titania coatings" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, Bd. 20, - 2000 Seiten 127-132, XP002213888 Seite 130, Spalte 1, Zeile 4 - Zeile 7 Seite 132, Spalte 1; Anspruch 4 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 233 (C-304), 19. September 1985 (1985-09-19) & JP 60 092461 A (KOGYO GIJUTSUIN;OTHERS: OJ), 24. Mai 1985 (1985-05-24) Zusammenfassung ---	6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 07, 29. September 2000 (2000-09-29) & JP 2000 119835 A (AGENCY OF IND SCIENCE &TECHNOL; LASER OYO KOGAKU KENKYUSHO:KK), 25. April 2000 (2000-04-25) Zusammenfassung ---	6
A	US 5 201 939 A (PAUL A. SIEMERS) 13. April 1993 (1993-04-13) Spalte 3, Zeile 55 Spalte 4, Zeile 49 - Zeile 61; Ansprüche 1,3,5 ---	1,3,7,9
A	EP 1 154 033 A (DEUTSCHES ZENTRUM FÜR LUFT-UND RAUMFAHRT) 14. November 2001 (2001-11-14) Spalte 5, Zeile 2 - Zeile 4 , Satz 23 - Satz 57 Spalte 6, Zeile 41 - Zeile 47 Spalte 8, Zeile 35 - Zeile 44; Ansprüche 1,8,12,13,19,21,30-34 ---	1-5,7
	--- -/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SAMPATH S ET AL: "STRUCTURE AND PROPERTIES OF VACUUM PLASMA SPRAYED HARD COATINGS" MEMOIRES ET ETUDES SCIENTIFIQUES DE LA REVUE DE METALLURGIE, REVUE DE METALLURGIE. PARIS, FR, Bd. 88, Nr. 5, 1. Mai 1991 (1991-05-01), Seiten 289-294, XP000263470 ISSN: 0245-8292 Tabelle II ---	3
A	US 5 332 601 A (DOMINIC J. VARACALLE) 26. Juli 1994 (1994-07-26) Spalte 3, Zeile 46 - Zeile 65; Ansprüche 1,3,4 ---	3
A	DE 39 14 722 A (DEUTSCHE FORSCHUNGSANSTALT FÜR LUFT-UND RAUMFAHRT) 8. November 1990 (1990-11-08) Spalte 4, Zeile 33 - Zeile 41 Spalte 6, Zeile 39 - Zeile 45 ---	2-4
A	WO 96 06200 A (HORSELL GRAPHIC INDUSTRIES) 29. Februar 1996 (1996-02-29) Seite 8 -Seite 9 ---	3
A	DE 41 14 962 A (TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ) 5. November 1992 (1992-11-05) Spalte 2, Zeile 21 - Zeile 43; Ansprüche 1-4; Beispiel 1 -----	7,8

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 03/00175

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5830586	A	03-11-1998	US 6306517 B1 23-10-2001
			US 6180184 B1 30-01-2001
			DE 69524353 D1 17-01-2002
			DE 69524353 T2 08-08-2002
			EP 0705911 A1 10-04-1996
JP 60092461	A	24-05-1985	JP 1384335 C 26-06-1987
			JP 61055588 B 28-11-1986
JP 2000119835	A	25-04-2000	KEINE
US 5201939	A	13-04-1993	KEINE
EP 1154033	A	14-11-2001	DE 10122574 A1 22-11-2001
			EP 1154033 A2 14-11-2001
US 5332601	A	26-07-1994	KEINE
DE 3914722	A	08-11-1990	DE 3914722 A1 08-11-1990
			CA 2032172 A1 05-11-1990
			DE 59005005 D1 21-04-1994
			WO 9013681 A1 15-11-1990
			EP 0425623 A1 08-05-1991
			NO 910013 A 01-03-1991
			US 5356674 A 18-10-1994
WO 9606200	A	29-02-1996	US 5679167 A 21-10-1997
			AU 3230195 A 14-03-1996
			EP 0771367 A1 07-05-1997
			WO 9606200 A1 29-02-1996
			JP 10504605 T 06-05-1998
			CA 2197763 A1 29-02-1996
			DE 69528836 D1 19-12-2002
			EP 0776594 A1 04-06-1997
			JP 10507227 T 14-07-1998
			WO 9606517 A1 29-02-1996
			US 5853815 A 29-12-1998
DE 4114962	A	05-11-1992	DE 4114962 A1 05-11-1992